

Record - 48

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI
(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011556048

WPI Acc No: 97-532529/199749

Bundling agent for glass fibre - contains colloidal silica

Patent Assignee: NITTO BOSEKI CO LTD (NITO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC Week
JP 9255374 A 19970930 JP 9686007 A 19960315 C03C-025/02 199749 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9686007 A 19960315

Patent Details:

Patent Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent
JP 9255374 A 3

Abstract (Basic): JP 9255374 A

The bundling agent for reinforcing glass fibre, contains 0.02 - 4
wt. % colloidal silica.

USE - The bundling agent is used for reinforcing glass fibre.

ADVANTAGE - The fibre reinforced heat plastic resin formation
having high mechanical strength is formed by improving the dispersing
ability of glass fibre.

Dwg.0/0

Derwent Class: A60; L01

International Patent Class (Main): C03C-025/02

International Patent Class (Additional): C08J-005/08

26-Jan-98

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-255374

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 25/02			C 0 3 C 25/02	T
// C 0 8 J 5/08			C 0 8 J 5/08	

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平8-86007

(22) 出願日 平成8年(1996)3月15日

(71) 出願人 000003975

日東紡績株式会社

福島県福島市郷野目字東1番地

(72) 発明者 佐野 一放

福島県福島市鳥谷野字日野2-5

(54) 【発明の名称】 ガラス繊維用集束剤

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂の補強用ガラス繊維の成形時の分散性を向上させることにより、機械的強度が高い繊維強化熱可塑性樹脂成形品を成型する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂用ガラス繊維の集束剤中に固形分でロイダルシリカを0.02-4重量%配合することにより、ガラス繊維の樹脂中での分散性を改良した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維強化熱可塑性樹脂成形体用ガラス繊維集束剤において、集束剤固形分中にコロイダルシリカを固形分として0.02-4.0重量%含有することを特徴とするガラス繊維用集束剤。

【請求項2】 上記請求項1に示したガラス繊維集束剤を固形分として0.1-5重量%付与した熱可塑性樹脂補強用ガラス繊維ロービング及びチョップドストランド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱可塑性樹脂成形体用を成形する為に好適なガラス繊維用集束剤及びその集束剤を付与した補強用ガラス繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂に比べて加熱溶解した樹脂の粘度が高いため、あらかじめガラス繊維と樹脂を混合したものを成型機で成型する。その代表的な方法として、ガラス繊維チョップドストランドと熱可塑性樹脂をエクストルーダーで加熱、混練しノズルより押し出し、切断し、ペレットにしたもの、あるいは特開平7-304037号公報に開示してあるようなロービングに張力をかけながら溶解した熱可塑性樹脂を含浸させダイと称する部分を通して引き抜き、切断したものを射出成型機に供給し種々の成型品を製造している。熱可塑性樹脂ペレット製造に使用される、ガラス繊維が数百本-数千本集まったロービングあるいは、これを数mm-数cmの長さで切断したチョップドストランドには樹脂との接着性を改良し、作業中に毛羽立たないようにするためガラス繊維を紡糸するとき集束剤が付与されている。この集束剤はウレタンエマルジョン、水溶性アクリル樹脂、水溶性エポキシ樹脂等の水分散性、及び水溶性樹脂の皮膜形成剤と潤滑剤、シランカップリング剤を主成分としている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 集束剤の改良により改良出来ると考えられている熱可塑性樹脂成型上の課題はペレット製造時のチョップドストランドの毛羽によるホッパーの詰まり、成型におけるガラス繊維の分散性不良による樹脂の含浸不良、外観不良あるいは力学的な物性不良などの問題がある。本発明の解決しようとする課題は、樹脂と混合するまでは十分な集束性を持ち、毛羽立つことが少なく、しかも樹脂中への分散性の良い、言い換えれば樹脂の含浸しやすいガラス繊維束とすることのできる集束剤の開発である。

【0004】

【課題を解決する為の手段】 本発明者等は、これらの課題を解決する為に、従来の集束剤中に無機物のコロイダルシリカを加えることにより、作業中にガラス繊維束が毛羽立つことがないだけの集束力を与えると同時に、成形時のガラス繊維の分散性も良くすることに成功したも

のである。

【0005】

【発明の実施の態様】 本発明に使用する集束剤は、従来の熱可塑性樹脂用ガラス繊維の集束剤の成分であるガラス繊維束を接着してまとめるフィルム形成剤、樹脂との接着性を改良するシランカップリング剤、繊維が互いの摩擦や機械的な屈曲などにより切断し毛羽立つのを防止するワックス、界面活性剤などの潤滑剤及び水から構成されている集束剤にコロイダルシリカを配合したものである。代表的な熱可塑性樹脂用ガラス繊維集束剤はフィルム形成剤が集束剤中に固形分にして0.5-10重量%、シランカップリング剤0.1-5重量%、潤滑剤0.01-5重量%の組成であり、この組成にコロイダルシリカが加えられる。フィルム形成剤には特別の限定は必要なく、通常の熱可塑性樹脂用ガラス繊維に使用されているアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の水に溶解したものあるいは、エマルジョンなどが使用される。

【0006】 シランカップリング剤にはアミノ系シラン、エポキシ系シラン、ビニル系シラン、メルカプト系シラン等の内から選ばれた1-数種類のものを使用する。また潤滑剤としてカルナウバワックス、ラノリン、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル及び脂肪酸エーテル、あるいは芳香族エステル及び芳香族エーテルなどの界面活性剤等の添加剤の中から適当なものを選んで配合する。

【0007】 本発明に使用されるコロイダルシリカは粒子の大きさが5-100nm程度である無定形シリカが水や有機溶媒に沈降せず安定に分散しているものであり、別名シリカゾルとも呼ばれている。このコロイダルシリカは、ケイ酸ソーダ水溶液（水ガラス）やケイ酸エステル、ハロゲン化ケイ素の加水分解等によって得られるケイ酸を、高重合化し、コロイドの大きさに成長させることによって得られる。このようにして得られるコロイダルシリカの粒子は、一般に球状であり、内部の大部分はシロキサン結合（ $-Si-O-Si-$ ）であるが、粒子表面層はシラノール基（ $-SiOH$ ）で覆われている。

【0008】 集束剤中に配合されるコロイダルシリカは1種類に限定する必要はなく、二種以上の商品を集束剤に混合して使用してもよい。本発明に使用されるコロイダルシリカは、例えば、日産化学株式会社からはノーテックス20、スノーテックスO、スノーテックスC、スノーテックスN、触媒化成工業株式会社からは、カタロイドS-20H、カタロイドSI-500、カタロイドSN、カタロイドSA、旭電化工業株式会社からはアデライトAT-20、アデライトAT-20A、アデライトCT-100等の商品名で市販されており、集束剤中に、濃度20重量%に換算して、コロイダルシリカを0.1-20重量%、好ましくは0.5-5%加えることにより、集束力を得ると同時に、成形時の分散性を良

くすることができる。0.1wt%以下ではガラス繊維の分散性の改良に効果がなく、20wt%以上加えると、ガラス繊維束が固くなりすぎて分散性が悪くなる。

【0009】

【実施例】

＜実施例1＞水溶性アクリルエステル樹脂を固形分で2重量%、潤滑剤を固形分で0.6重量%、シランカップリング剤を固形分で0.3重量%からなる集束剤に、コロイダルシリカ（アデライトCT-100 旭電化工業株式会社製 濃度20重量%）0.5重量%をさらに加え、該集束剤で処理し、番手1620Texになるようにケーキに巻き取り熱可塑性樹脂用ローピングを製造した。このローピングとPA66（アミラン 東レ製）らガラス繊維が40重量%になるように、ブルトルージョン方式でペレットを作成し、射出成形によりダンベル型の試験片を作成し、常態及びプレッシャークーで120℃、15時間吸水させた後の引張り強さを測定しその結果を表1に示した。分散性と樹脂含浸性は成型品の表面を目視により観察し、ガラス繊維の分散不良、樹脂の含浸不良が認められない場合は評価を○、認められれば×として表-1に記入した。

【0010】＜比較例1＞コロイダルシリカを添加しな

いほかは、実施例1と同様にして、熱可塑性樹脂用ローピングを製造し、物性を測定しその結果を表1に示した。

【0011】＜実施例2＞ウレタンエマルジョン固形分で3重量%、潤滑剤を固形分で0.1重量%、シランカップリング剤を固形分で0.6重量%からなるガラス繊維集束剤にコロイダルシリカ、アデライトCT-100を1.0重量%を加え、ケーキ巻きにした後、長さ3mmにカットし、熱可塑性樹脂用チョップドストランドを製造し、集束性を測定した。このガラス繊維及び半芳香族ナイロン（ジアミン成分、ジカルボン酸成分のいずれか一方に芳香環を含むポリアミド）を用いて、ガラス繊維含有率33重量%のダンベル型のガラス繊維強化熱可塑性樹脂を成形し、成形体中のガラスの分散性、樹脂含浸性の目視検査、状態及び吸水試験後の引張り強さ試験を行いその結果を表1に示した。

【0012】＜比較例2＞コロイダルシリカを添加しない他は、実施例2と同様にして、熱可塑性樹脂用チョップドストランドを製造し成形体を作成、物性を測定し、その結果を表1に示した。

【0013】

【表1】

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2
分散性	○	×	○	○
樹脂含浸	○	×	○	○
引張り強さ (kgf/cm ²)	2740	2490	1780	1590
引張り強さ 吸水後(kgf/cm ²)	800	760	1390	1250

【0014】

【発明の効果】本発明の集束剤を用いる事により、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形時にガラス繊維ローピング、チョップドストランドの分散性が向上し、特にローピングを使用する場合にその効果が大きい。ガラス繊維補強熱可塑性樹脂成形体中のガラス繊維長を長く残すために行われる長繊維ローピングを射出成形機に直接導入し、ガラス繊維の切断、樹脂の熔融、ガラス繊維と熔融樹脂の混練、射出成形を同時に行う製造方法、あるいは、長繊維ローピングと熱可塑性樹脂からブルトルージョン方式でペレットを作成後、射出成形する製造方法においては、集束力を保ちつつ、同時に、成形時の分散性を著しく向上させたのでガラス繊維への樹脂含浸を向上

させることが出来る。チョップドストランドと熱可塑性樹脂をエクストルーダーによりペレットにしたものを射出成型する一般的な成型品においても同様に分散性の改良により、成型品の強度が向上する。

【0015】本発明のガラス繊維集束剤を付着させたガラス繊維束が、成形時の分散性の改良に効果があるのは、固くて脆いコロイダルシリカを集束剤の成分として用いているために、成形時の剪断等の応力で、コロイダルシリカで接着している部分が破壊されやすく、したがって、ガラス繊維が分散しやすくなる、また、ガラス繊維とガラス繊維の間にコロイダルシリカ粒子が入り込み間隙が出来る為に樹脂の含浸が良くなる為と考えられる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第1部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)12月21日

【公開番号】特開平5-64586

【公開日】平成5年(1993)3月19日

【年通号数】公開特許公報5-646

【出願番号】特願平3-254498

【国際特許分類第6版】

C12N 9/24

1/20

//(C12N 9/24

C12R 1:07)

(C12N 1/20

C12R 1:07)

【F I】

C12N 9/24

1/20 A

【手続補正書】

【提出日】平成3年9月10日

【手続補正2】

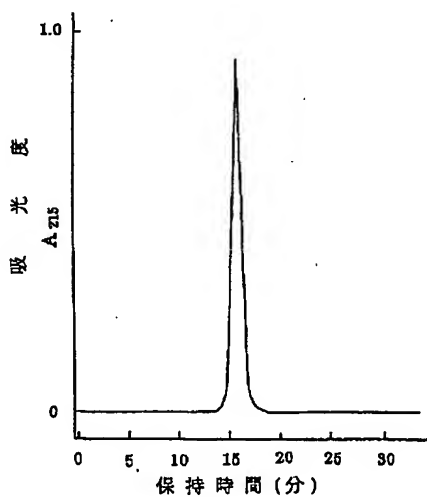
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正内容】

【図8】



【手続補正書】

【提出日】平成10年9月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 下記の理化学的性質を有する新規酵素α-1, 2-マンノシダーゼ;

①作用

(a) α-1, 2-マンノシド結合を含むα-マンナン

またはオリゴ糖を基質とした場合、該糖類の非還元末端位の $\alpha-1, 2$ -マンノシド結合を特異的に加水分解してマンノースを遊離する。

(b) マンノースを基質とした場合、マンノースの脱水縮合によって $\alpha-1, 2$ -マンノシド結合を含むオリゴ糖を生成する。

②基質特異性

(a) α -マンナンに対しては、 $\alpha-1, 2$ -マンノシド結合からなる側鎖を非還元末端から加水分解するが、非還元末端部位が $\alpha-1, 3$ -マンノシド結合である側鎖または $\alpha-1, 6$ -マンノシド結合からなる主鎖を加水分解しない。

(b) $\alpha-1, 2$ -マンノビオースを加水分解するが、

$\alpha-1, 3$ -マンノビオースまたは $\alpha-1, 6$ -マンノビオースには実質的に作用しない。

(c) $\alpha-1, 2$ -マンノシド結合のみからなるマンノースオリゴ糖を加水分解するが、非還元末端部位が $\alpha-1, 3$ -マンノシド結合であるマンノースオリゴ糖には実質的に作用しない。

(d) p-ニトロフェニル- α -D-マンノシドには実質的に作用しない。

(e) β -マンノシド結合には作用しない。

(f) 可溶性澱粉を加水分解しない。

③至適pH

5. 5～7. 0

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.